

ENHANCED ENGLISH ABSTRACT FOR US3330697 FROM DERWENT

1 /1 WPAT - ©Thomson Reuters

**Derwent Accession :**

1968-87330P [00]

**Title :**

Preparing dielectric ceramic materials using ti nb or zr resin interme diates

**Derwent Class :**

A00

**Patent Assignee :**

(SPRA) SPRAGUE ELECTRIC CO

**Nbr of Patents :**

1

**Nbr of Countries :**

1

**Patent Number :**

US3330697 A 0 DW1968-00 Eng \*

AP: 1963US-0304434 19630826

**EPO Class Codes :**

C04B-035/26; C04B-035/46+IDT; C04B-035/468B; C04B-035/468B2;

C04B-035/48+IDT; C04B-035/495; C04B-035/497; C04B-035/50+IDT;

C04B-035/51+IDT; C04B-035/626; H01G-004/12

**US Class Codes :**

427079000 25206290R 423593100 423594120 423598000 427226000

501135000 501137000

**Abstract :**

US3330697 A

Preparation of a ceramic composition by dissolving at least one of the hydrated oxide, alkoxide, or alpha-hydroxycarboxylate of Ti, Nb and Zr with citric acid in a polyhydroxy alcohol which is liquid below 100 deg.C, dissolving at least one oxide hydroxide, carbonate or alkoxide of Pb or alkaline earth metals in this mixture and subjecting the composition to a temperature high enough to remove the organic constituents from it. This method allows the preparation of high purity dielectric materials of precisely controlled composition which can be used in capacitors. The use of this process allows the preparation of these materials without the crystallisation and the contamination caused by prior and high temperature methods of preparation.

**Manual Codes :**

CPI: A06-D A10-D A10-E05 A12-E

**Update Basic :**

1968-00



# AUSLEGESCHRIFT

## 1217 836

Int. Cl.: C 04 b

Deutsche Kl.: 80 b - 8/13

Nummer: 1 217 836  
 Aktenzeichen: S 92800 VI b/80 b  
 Anmeldetag: 25. August 1964  
 Auslegungstag: 26. Mai 1966

## 1

Die vorliegende Erfindung betrifft hochreine dielektrische Materialien und dünne Filme hieraus. Insbesondere betrifft sie dielektrische Materialien von genau definierter Zusammensetzung, dünne Filme hieraus und Kondensatoren, die solche Filme verwenden.

Die herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von gepulverten Zusammensetzungen, die bei der Bereitung von keramischen Dielektrika verwendet werden, erfordern das Kalzinieren eines mechanisch gemahlten Gemisches aus Metalloxyden und -carbonaten in bestimmten Mengenverhältnissen. Diese Festkörperreaktion, ein durch Diffusion gesteuerter Vorgang, erfordert einen sehr engen Kontakt der Reaktionsteilnehmer und eine gleichmäßige Verteilung aller Stoffe zur Erzielung eines vollkommen umgesetzten gleichmäßigen Produktes. Das Walzen und Mahlen, das üblicherweise zur Erzielung eines Gemisches im Zustand feiner Verteilung angewandt wird, führt zu Verunreinigungen durch Abriebstoffe. Diese Verunreinigungen haben einen nachteiligen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften und führen zu Unterschieden in jedem hergestellten Pulversatz. Das mechanisch gemahlene Gemisch erfordert eine längere Kalzinierung bei hohen Temperaturen. Dieses langdauernde Kalzinieren fördert den Wachstum von Kristalliten, welches bei der Herstellung von dichten, feinkörnigen keramischen Massen unerwünscht ist. Zur Erzielung optimaler und reproduzierbarer elektrischer Eigenschaften ist es notwendig, das mechanische Mischen auszuschalten und die Kalzinierungstemperatur zu senken.

Es ist äußerst schwierig, nach herkömmlichen Verdampfungsmethoden dielektrische Filme herzustellen, die aus zwei oder mehr chemisch verbundenen Oxyden bestehen. Das erfordert die Kunstfertigkeit, die Geschwindigkeit des Niederschlags von Metalloxyden aus der Dampfphase auf einen Träger in einer evakuierten Kammer zu steuern. Die hohe Temperatur und das starke Vakuum, die zur Verdampfung der Oxyde erforderlich sind, bedingen Änderungen im Oxydationsgrad und Verunreinigungen durch Metaldämpfe. Wenn dielektrische Filme aus gemischten Oxyden wirtschaftlich hergestellt werden sollen, dann ist ein Verfahren erforderlich, welches die umfangreichen Apparate und die umständlichen Methoden ausschaltet.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die vorstehend angegebenen und ähnliche Nachteile zu vermeiden.

Ein weiteres Ziel ist ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen Dielektrika.

Herstellung von dielektrischen Materialien für Kondensatoren

## Anmelder:

Sprague Electric Company,  
 North Adams, Mass. (V. St. A.)

## Vertreter:

Dr. W. Beil, A. Hoepfner, Dr. J. Wolff  
 und H. Chr. Beil, Rechtsanwälte,  
 Frankfurt/M., Adlonstr. 58

## Als Erfinder benannt:

Maggio Paul Pechini,  
 North Adams, Mass. (V. St. A.)

## Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 26. August 1963 (304 434)

## 2

Wieder ein weiteres Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zum genauen Einstellen der Zusammensetzung von hochreinen Dielektrika.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer dünnen Schicht aus hochreinem dielektrischem Material auf einem metallischen Träger.

Wieder ein weiteres Ziel ist eine Methode zur Herstellung hochreiner piezoelektrischer Zusammensetzungen.

Diese und weitere Ziele und Vorteile gehen aus der folgenden Beschreibung und Zeichnung hervor, in welcher

Fig. 1 ein Wärmediagramm einiger der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte und

Fig. 2 die Veränderung in der Kapazität und den Dämpfungsfaktor des Kondensators von Beispiel 5 darstellt.

Allgemein gesprochen betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Blei- und Erdalkalitanaten, -zirkonaten und -niobaten und von beliebigen Kombinationen und Mengenverhältnissen derselben auf dem Wege über Harzzwischenprodukte. Das Brennen dieser Harzzwischenprodukte bei relativ tiefen Temperaturen entfernt die organische Substanz

und hinterläßt die gewünschten Zusammensetzungen der gemischten Oxide, chemisch gebunden, rein, gleichmäßig und in feinerverteilterm Zustand. Die gewünschte Zusammensetzung ist dann in dem erstrebenswerten Zustand, in dem sie zu einem dichten, keramischen Stoff gesintert werden kann. Außerdem kann das Harzzwischenprodukt, welches polymerer Natur ist, als Film auf einem leitenden Träger niedergeschlagen werden. Das nachfolgende Brennen hinterläßt einen dünnen, haftenden Überzug der gewünschten Zusammensetzung. Durch Anwendung einer Gegenelektrode können große Kapazitätswerte pro Flächeneinheit erzielt werden.

Diese Erfindung bedient sich der Fähigkeit gewisser  $\alpha$ -Hydrocarbonsäuren, wie z. B. Zitronen-, Milch- und Glykolsäure, zur Bildung polybasischer Säuregelate mit Titan, Zirkonium und Niob. Die Chelate können einer Polyveresterung unterworfen werden, wenn sie mit einem Polyhydroxyalkohol erhitzt werden.

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung der Harzzwischenprodukte besteht darin, daß man 1 Mol von wenigstens einem hydratisierten Oxyd, Alkoxyd oder  $\alpha$ -Hydroxycarboxylat von Titan, Zirkonium oder Niob mit 2 bis 8 Mol Zitronensäure und einem Überschuß eines Polyhydroxyalkohols, der unter etwa 100°C flüssig ist, auflöst, bis eine klare Lösung erhalten wird. In dieser Lösung werden das  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$ -fache der stöchiometrisch äquivalenten Menge von mindestens einer basischen Metallverbindung, wie dem Oxyd, Hydroxyd, Carbonat oder Alkoxyd von Blei oder den Erdalkalimetallen aufgelöst. Beim Entfernen des überschüssigen Lösungsmittels durch Erwärmen tritt keine Kristallisation ein; statt dessen bildet sich ein durchscheinendes festes Harz, welches die Metalle in fester Lösung enthält. Das Brennen des Harzes entfernt die organischen Bestandteile und hinterläßt die gewünschte keramische Zusammensetzung als Rückstand.

Das Verhältnis der sauren zu den basischen Metalloxiden in dem Harzzwischenprodukt ist in der gesamten festen Phase gleichmäßig und entspricht dem Verhältnis in der flüssigen Phase. Auf diese Weise können durch Mischen von Lösungen bekannter Zusammensetzung und Konzentration in entsprechenden Volumenmengen beliebige Kombinationen und Mengenverhältnisse von Metalloxydäquivalenten in die amorphe feste Phase, d. h. in das Harzzwischenprodukt, eingearbeitet werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Mischen im molaren Maßstab nicht durch einfaches Mischen von Metallösungen erreicht werden kann. Die meisten Lösungen, die zwei oder mehr Metalle enthalten, üben beim Verdampfen ein Gemisch aus Kristallen verschiedener Größe und Zusammensetzung bilden in Abhängigkeit von den anwesenden Ionen, Lösungsmitteln, der Verdampfungsgeschwindigkeit usw. Das feste Zwischenprodukt, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wird, enthält die Metallatome über Sauerstoff an organische Reste gebunden, welche die vernetzte Struktur bilden und welche auf diese Weise die umgesetzten Stoffe, d. h. die sauren und basischen Metalloxyde, untereinander verbinden.

Solche Verbindungen, wie Oxalate, Tartrate, Sulfate usw., welche unlösliche Salze in Gegenwart von Erdalkalitionen bilden, werden bei diesem Verfahren nicht verwendet. Verbindungen, wie Nitrate, Chloride, Acetate usw., welche in der flüssigen Phase

löslich, in der festen Phase jedoch unlöslich sind, sind für die Ziele dieser Erfindung unbrauchbar. Zum Beispiel ist Bariumacetat in der Titancitrat-Alkohollösung löslich, aber beim Eindampfen zur Entfernung des überschüssigen Lösungsmittels bilden sich in der harzartigen Masse Kristalle aus Bariumacetat. Beim Brennen würde im wesentlichen ein Gemisch aus Bariumcarbonat und Titandioxyd entstehen, welches mechanisches Mahlen und höhere Temperaturen zur Vervollständigung der Umsetzung zu Bariumtitanat erforderlich macht.

Eine wichtige Folge des Mischens im molaren Maßstab ist eine drastische Erniedrigung der Kalzinierungstemperatur. Das ist erkennbar aus der Zeichnung (Fig. 1), in welcher die Pyrolysekurven der Harzzwischenprodukte, die zur Herstellung von Bariumniobat-, titanat- und -zirkonat verwendet werden, mit den herkömmlichen  $\text{BaCO}_3$ -Metalloxyd-Gemischen, die zur Herstellung derselben Produkte verwendet werden, verglichen werden. Die Kurven wurden mittels einer Thermowaage hergestellt. Dieses Instrument registriert automatisch die Gewichtsänderung einer Probe, die einer gleichförmigen Temperaturerhöhung von 300°C pro Stunde unterworfen wird.

Die Kurven in Fig. 1 zeigen, daß das Harzzwischenprodukt, welches 1 Mol Oxydäquivalente enthält, bei etwa 225°C sich zu zersetzen beginnt; bei 575°C wird 1 Mol Bariumniobat ( $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ) gebildet, bei 650°C 1 Mol  $\text{BaTiO}_3$  und bei 730°C  $\text{BaZrO}_3$ . Das Bariumcarbonat-Metalloxyd-Gemisch erfordert Temperaturen von 815, 1000 und 1090°C zur Entfernung von 1 Mol  $\text{CO}_2$  pro Mol  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{BaZrO}_3$ . Wie aus den Kurven hervorgeht, schreitet die Zersetzung des Barium-Titan-Harzes nicht über die Bildung eines  $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ -Gemisches fort, wie man aus der Zersetzung eines Bariumcarboxylat-Organotitanat-Gemisches erwarten könnte. Die Anomalie, die bei etwa 580°C auftritt, beruht auf der Bildung eines basischen Carbonats, welches sich zu  $\text{BaTiO}_3$  zersetzt, erheblich unter 1000°C. Die Pyrolysekurve von Bariumtitanoxalolat [ $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nicht angegeben] zeigt ebenfalls die Bildung eines basischen Carbonats bei etwa 580°C, welches bei 730°C zu  $\text{BaTiO}_3$  zersetzt wird.

#### Beispiel 1

Zur Herstellung der Titanlösungen, wie sie zur Bildung von Titanaten oder für  $\text{TiO}_2$ -Zusätze verwendet werden, werden 400 g Zitronensäure und 500 ccm Äthylenglykol einem frischen, gut ausgewaschenen Niederschlag aus hydratisiertem Titanoxo-( $\alpha$ -Titansäure), der etwa 64 g  $\text{TiO}_2$  enthält, zugesetzt. Dieses Gemisch wird auf etwa 110°C erwärmt und gerührt, bis die Lösung vollkommen ist. Diese Lösung wird mit Wasser auf etwa 1000 ccm verdünnt und filtriert, um alles Unlösliche zu entfernen. Ein Teil der Lösung wird untersucht, um die  $\text{TiO}_2$ -Menge in g/ccm zu bestimmen. Nach einem anderen Verfahren kann diese Lösung unter Verwendung von Tetraisopropyltitanat hergestellt werden, welches eine leicht zugängliche Quelle von löslichem hochreinem Titan darstellt. Zu 500 ccm Äthylenglykol bei Raumtemperatur werden langsam unter Umrühren 250 ccm des Titanesters zugesetzt. Zu dieser Lösung werden 400 g Zitronensäure gegeben, und dieses Gemisch wird auf etwa 110°C unter Umrühren erhitzt, um das hydratisierte Titan, welches sich bei der Zugabe von

Zitronensäure bildet, wieder aufzulösen. Das Erwärmen wird fortgesetzt, bis der Geruch von Isopropylalkohol nicht mehr feststellbar ist. Diese Lösung wird mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt, filtriert und untersucht. Die betreffende Konzentration beträgt 0,064 g  $\text{TiO}_2/\text{ccm}$ . Zur Herstellung der Barium-Titan-Lösungen, die zur Bereitung von  $\text{BaTiO}_3$  oder  $\text{BaTiO}_2$ -Gemischen verwendet werden, wird das stöchiometrische Bariumäquivalent einem abgemessenen Volumen der obengenannten Lösung zugesetzt. Zu 100 ccm dieser Lösung, die etwa 6,4 g  $\text{TiO}_2$  enthält, werden langsam 15,809 g  $\text{BaCO}_3$  zugesetzt. Durch Erwärmen wird das Lösen beschleunigt und  $\text{CO}_2$  ausgetrieben. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und das Volumen auf 100 ccm mit Wasser eingestellt. Diese Lösung enthält angenähert 0,18 g  $\text{BaTiO}_2/\text{ccm}$ . Die Lösung wird zur Bestimmung des genauen Wertes untersucht. Sie kann dann mit Wasser auf jedes beliebige Volumen verdünnt werden. Zur Umwandlung in  $\text{BaTiO}_3$  wird die Lösung in einem offenen Behälter zur Entfernung des überschüssigen Lösungsmittels erwärmt, bis sich der feste Harzzwischenkörper bildet. Dieses Harzzwischenprodukt wird bei etwa 650°C unter Bildung von  $\text{BaTiO}_3$  kalziniert. Zur Herstellung der Strontium-, Kalzium- und Magnesium-Titan-Lösungen wird das Verfahren unter Verwendung der entsprechenden Carbonate in äquivalenten Mengen wiederholt. Das erhaltene Harzzwischenprodukt wird bei etwa 575, 560 bzw. 540°C unter Bildung von  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  und  $\text{MgTiO}_3$  kalziniert. Zur Herstellung der Blei-Titan-Lösung wird die äquivalente Menge an PbO verwendet. Das Harzzwischenprodukt wird oberhalb 540°C zu  $\text{PbTiO}_3$  kalziniert.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung der Zirkoniumlösung werden 165 g Zitronensäure und 200 ccm Äthylenglykol einem frischen, gut ausgewaschenen Niederschlag von Zirkonhydroxyd, der etwa 16 g  $\text{ZrO}_2$  enthält, zugesetzt. Unter Umrühren wird auf etwa 120°C erwärmt, bis Lösung eingetreten ist, mit Äthylenglykol auf etwa 500 ccm verdünnt, filtriert und untersucht. Diese Lösung enthält etwa 0,03 g  $\text{ZrO}_2/\text{ccm}$ . Die Zirkoniumlösung kann auch unter Verwendung von Zirkoniumlaktat hergestellt werden, welches eine leicht zugängliche Quelle von löslichem Zirkonium hoher Reinheit darstellt. Zu 90 g des Zirkoniumlaktats werden 90 g Zitronensäure und 200 ccm Glykol zugesetzt. Dieses Gemisch wird unter Umrühren auf etwa 120°C erwärmt, bis Auflösung erfolgt ist. Dann wird mit Äthylenglykol auf 300 ccm verdünnt, filtriert und untersucht. Die Konzentration beträgt etwa 0,05 g  $\text{ZrO}_2/\text{ccm}$ . Alle Lösungen, welche Zirkon und Niob enthalten, werden mit Äthylenglykol verdünnt, weil wässrige Lösungen nicht lagerfähig sind. Die Barium-, Strontium-, Kalzium-, Magnesium- und Blei-Zirkonium-Lösungen werden wie im Beispiel 1 hergestellt. In diesem Fall wird das Metalloxyd oder -hydroxyd dem Carbonat vorgezogen, und Äthylenglykol ist das bevorzugte Lösungsmittel zur Einstellung der Volumina. Wie im Beispiel 1 wird das Harzzwischenprodukt hergestellt und dann oberhalb 730°C unter Bildung von  $\text{BaZrO}_3$ , 520°C unter Bildung von  $\text{SrZrO}_3$ , 530°C unter Bildung von  $\text{CaZrO}_3$  und oberhalb von 510°C unter Bildung von  $\text{PbZrO}_3$  kalziniert. Die Kalzinierung des Magnesium-Zirkonium-Harzzwischenproduktes oberhalb 530°C scheint zu einem innigen Gemisch aus Magnesiumoxyd und kubischem  $\text{ZrO}_2$  zu führen.

#### Beispiel 3

Zur Herstellung der Nioblösung werden 20 g Zitronensäure und 200 ccm Äthylenglykol zu frisch niedergeschlagenem, gut ausgewaschenem, hydratisiertem Niobpentaoxyd (Niobsäure), die etwa 10 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  enthält, zugegeben. Dieses Gemisch wird unter Umrühren bis zur Auflösung auf etwa 120°C erwärmt, dann mit Glykol auf etwa 500 ccm verdünnt, filtriert und untersucht.

Die Lösung enthält etwa 0,02 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ccm}$ . Die Blei- und Erdalkalimetall-Niob-Lösungen werden wie im Beispiel 1 hergestellt unter Verwendung der entsprechenden Oxyde oder Hydroxyde in stöchiometrischen Mengen und unter Verwendung von Äthylenglykol als Verdünnungsmittel. Diese Lösungen werden zu den Harzzwischenprodukten umgewandelt und oberhalb 575°C zu  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ , oberhalb 560°C zu  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ , oberhalb 560°C zu  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , oberhalb 590°C zu  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  und oberhalb 560°C zu  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  kalziniert.

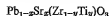
In den Rahmen der vorliegenden Erfindung fällt auch die Herstellung von Gemischen aus mindestens zwei der Titanate, Zirkonate oder Niobate von Blei und den Erdalkalimetallen. Diese Herstellung besteht aus

- a) der Bildung individueller Lösungen von Titan, Zirkonium und Niob in Form entweder ihrer hydratisierten Oxyde, Alkoxyde oder  $\alpha$ -Hydroxycarboxylate mit 2 bis 8 Mol Zitronensäure, gelöst in einem Überschuß an Polyhydroxyalkohol, welcher unter etwa 100°C flüssig ist;
- b) der Auflösung der  $1/2$  bis  $1/4$ fachen stöchiometrisch äquivalenten Menge einer basischen Metallverbindung, wie dem Oxyd, Hydroxyd, Carbonat oder Alkoxyd von Blei oder den Erdalkalimetallen in einem Teil von jeder dieser individuellen Lösungen;
- c) der Mischung von mindestens zwei der Lösungen von Stufe b);
- d) dem Verdampfen der Lösung unter Zurücklassung eines Harzzwischenproduktes und
- e) der Kalzinierung dieses Harzes zur Entfernung der organischen Bestandteile hieraus.

Für gewisse besondere Anwendungen ist es erforderlich, verschiedene Zusammensetzungen herzustellen, welche drei oder mehr Oxyde enthalten. Zum Beispiel ist das vorliegende Verfahren geeignet zur Zubereitung gewisser piezoelektrischer, keramischer Zusammensetzungen, wie z. B. Bariumtitanat-Bleitanat; derselben Zusammensetzung mit Kalziumtitanat modifiziert; Bariumtitanat-Kalziumtitanat; Bleititanat-Zirkonat und dieser letzteren, jedoch mit Zirkon und/oder Niob modifizierten Zusammensetzung.

#### Beispiel 4

Ein Beispiel eines isomorph substituierten Materials, welches in piezoelektrischen Artikeln verwendet wird, ist



manchmal mit einem geringen Gehalt an  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Zur Herstellung von 1 g Mol werden einfach die Strontium- und Blei-Titan-Lösungen aus Beispiel 1 in genauen Volummengen, so daß 183,53 x g an  $\text{SrTiO}_3$  und 303,11 (y-x) g  $\text{PbTiO}_3$  mit Blei-Zirkonium-Lösung von Beispiel 2 in genauem Volumen, so daß 346,43 (1-y) g an  $\text{PbZrO}_3$  enthalten sind, vereinigt. Zur

Einführung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wird ein Volumen der Nioblösung von Beispiel 3 mit dem gewünschten Gehalt an  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zugegeben. Die vereinigten Lösungen werden in einem offenen Behälter erwärmt, um überschüssiges Lösungsmittel zu entfernen und einen Feststoff zu erhalten, der alle Oxydäquivalente in den gewünschten Mengenverhältnissen enthält, also in dem Harzzwischenprodukt. Bei 600°C wird zur Verbrennung der organischen Substanz und zur chemischen Vereinigung der Oxyde kalziniert.

### Beispiel 5

#### Herstellung eines Kondensators

Unter Verwendung des Verfahrens von Beispiel 1 wird eine Barium-Titan-Lösung, welche das Äquivalent von etwa 0,04 g  $\text{BaTiO}_3/\text{ml}$  enthält, hergestellt. Diese Lösung wird mit Methanol 1:1 verdünnt, wobei 0,02 g  $\text{BaTiO}_3/\text{cm}$  erhalten werden. Auf eine saubere flache Oberfläche von 3 Mil (0,0762 mm) starker Aluminiumfolie werden 0,1 cm der Lösung aufgetragen. Die Lösung breitet sich aus, bis sie eine Fläche von etwa 8 qcm einnimmt. Das überzogene Aluminium wird auf eine heiße Platte gestellt, um die flüchtigen Lösungsmittel zu verdampfen. Auf dem Aluminium hinterbleibt ein durchscheinender Film. Die Temperatur wird stufenweise erhöht, wobei schließlich die überzogene Folie bei der maximalen Temperatur der Heizplatte (d.h. bei etwa 400°C) etwa 2 Stunden erhitzt wird. Die überzogene Folie wird dann für etwa 30 Minuten in einen Ofen bei 610 bis 630°C gestellt, um den Film in eine Schicht aus  $\text{BaTiO}_3$  von etwa 0,3 bis 0,5 Mikron Stärke umzuwandeln. Das Überzieh- und Brennverfahren wird wiederholt, um eine  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht von etwa 1 Mikron Stärke zu erhalten. Eine lufttrockene Silbergegenelektrode von 0,3 qcm wird mit dem  $\text{BaTiO}_3$  zusammengebracht. Die Kapazität dieser Einheit beträgt etwa 17000  $\mu\text{F}$ .

Unter Bezugnahme auf Fig. 2 kann man erkennen, daß die Änderung in der Kapazität des Artikels von Beispiel 5 bei 1 ke in dem Bereich von -55 bis 120°C innerhalb  $\pm 10\%$  liegt. Der Dämpfungsfaktor bei 1 ke im selben Bereich wird als relativ konstant beobachtet.

Es sei darauf hingewiesen, daß in dem vorhergehenden Beispiel Methanol nur eines der verschiedenen flüchtigen Lösungsmittel, die zur Bildung des äußerst dünnen dielektrischen Films angewandt werden können, ist. Ebenso liegt es im Rahmen der Erfindung, die unverdünnte Lösung für die Bildung gewisser dielektrischer Filme zu verwenden.

Es sei darauf hingewiesen, daß jedes Dielektrikum, welches hier beschrieben wurde,  $\text{BaTiO}_3$  in dem vorhergehenden Beispiel ersetzen kann. Ebenso ist die Gegenelektrode nicht auf Silber beschränkt, sondern kann aus einem beliebigen herkömmlichen Metall bestehen, wie z. B. Gold, die Platinmetalle usw. Das genaue Überzieh- und Brennverfahren von Beispiel 5 muß nicht befolgt werden. Das Brennen kann in einer Stufe durchgeführt werden, wobei die Temperatur des Ofens nach und nach erhöht wird. Vor dem Brennen kann die Harzschicht durch sukzessive Anwendung der Methanollösung bis zu der gewünschten Stärke aufgebaut werden. Danach wird die überzogene Folie gebrannt. Die Elektrode ist nicht auf Aluminium oder eine Folie beschränkt. Es kann ein beliebiges Elektrodenmaterial verwendet werden, welches den

dünnen Film tragen kann; zum Beispiel Aluminium-, Silber- usw.-draht als Innenelektrode, auf welche der Harzfilm aufgetragen wird.

Selbstverständlich ergibt sich aus dem vorstehenden, daß die Erfindung nicht auf die sehr spezifischen, erläuterten Beispiele beschränkt ist. Modifikationen und Abänderungen sowie Ersatz durch äquivalente Stoffe können vorgenommen werden, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen, wie er in den nachfolgenden Ansprüchen beschrieben ist.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Dielektrikums, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein hydratisiertes Oxyd, Alkoxyd oder  $\alpha$ -Hydroxycarboxylat von Titan, Niob oder Zirkonium mit Zitronensäure und einem Polyhydroxyalkohol, welcher unter etwa 100°C flüssig ist, auflöst, mindestens eine basische Metallverbindung, wie das Oxyd, Hydroxyd, Carbonat oder Alkoxyd von Blei oder den Erdalkalimetallen, darin löst und die Zusammensetzung einer Temperatur aussetzt, die hoch genug ist, um die organischen Bestandteile hieraus zu entfernen.

2. Verfahren zur Herstellung von Titanaten, Zirkonaten, Niobaten und Gemischen derselben von Blei und den Erdalkalimetallen für ein keramisches Dielektrikum, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) 1 Mol mindestens eines hydratisierten Oxyds, Alkoxyds oder  $\alpha$ -Hydroxycarboxylats von Titan, Zirkonium oder Niob mit 2 bis 8 Mol Zitronensäure und einem Überschuß eines Polyhydroxyalkohols, welcher unter etwa 100°C flüssig ist, auflöst;

b) die  $1/2$ - bis  $1/4$ -fache Menge des stöchiometrischen Äquivalents einer basischen Metallverbindung, wie des Oxyds, Hydroxyds, Carbonats oder Alkoxyds von Blei oder den Erdalkalimetallen, darin löst;

c) das Lösungsmittel unter Hinterlassung eines Harzzwischenproduktes verdampft und

d) dieses Harz zur Entfernung der organischen Bestandteile kalziniert.

3. Verfahren zur Herstellung von Bariumtitanat für ein keramisches Dielektrikum, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol von o-Titansäure, Titanalkoxyd oder Titan- $\alpha$ -hydroxycarboxylat mit 2 bis 8 Mol Zitronensäure und einem Überschuß Äthylenglykol auf etwa 110°C erwärmt, die stöchiometrisch äquivalente Menge eines Oxyds, Hydroxyds, Carbonats oder Alkoxyds von Barium darin auflöst, das Lösungsmittel unter Hinterlassung eines Harzzwischenproduktes verdampft und dieses Harz unter Bildung von Bariumtitanat kalziniert.

4. Verfahren zur Herstellung eines Blättchenkondensators, dadurch gekennzeichnet, daß man die vorläufige Lösung von Stufe b) von Anspruch 2 auf die Oberfläche einer Metallelektrode aufträgt, das Lösungsmittel hieraus unter Zurücklassung eines harzartigen Films verdampft, den Film zu einer dielektrischen Schicht kalziniert und eine Gegenelektrode damit zusammenbringt.

5. Verfahren zur Herstellung eines Blättchenkondensators, dadurch gekennzeichnet, daß man

die Harzzwischenproduktlösung von Stufe b) von Anspruch 2 mit einem flüchtigen Lösungsmittel verdünnt, die verdünnte Lösung auf die Oberfläche einer Metallelektrode aufträgt, die Lösungsmittel unter Zurücklassung eines harzartigen Films daraus verdampft, den Film zu einer dielektrischen Schicht kalzinieren und eine Gegenelektrode damit zusammenbringt.

6. Verfahren zur Herstellung eines Bariumtitanatblättchenkondensators, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß man mittels der Stufen a) bis c) von Anspruch 2 eine Harzzwischenproduktlösung herstellt, diese Lösung mit Methanol in einem Volumenverhältnis von 1:1 verdünnt, die verdünnte Lösung auf die eine Oberfläche von Aluminiumfolie aufträgt, die flüchtigen Lösungsmittel unter Zurücklassung eines harzartigen Films verdampft, den Film zu einer kontinuierlichen, biegsamen Bariumtitanatschicht kalzinieren und eine Gegenelektrode damit zusammenbringt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

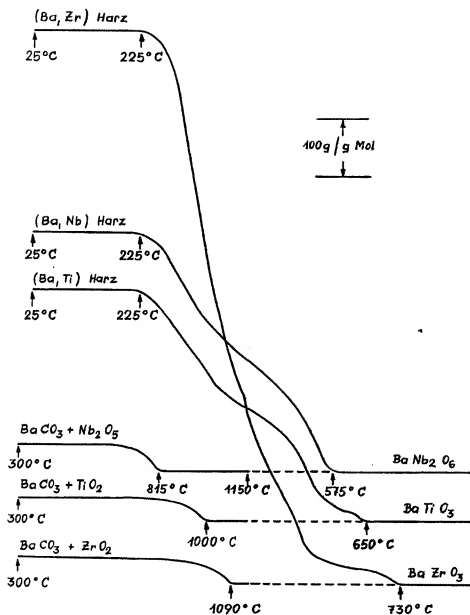


FIG. 1

Nummer: 1 217 836  
 Int. Cl.: C 04 b  
 Deutsche Kl.: 80 b - 8/13  
 Ausgelegt: 26. Mai 1966

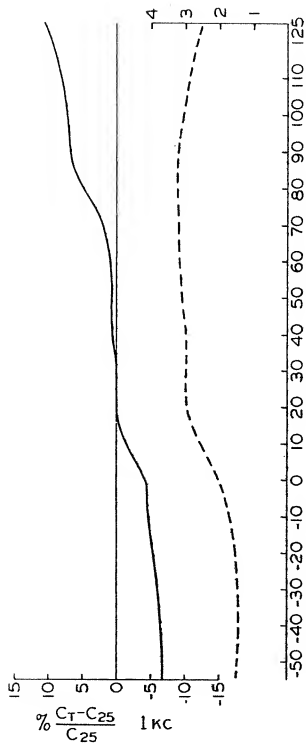


FIG. 2